

DERWENT-ACC-NO: 2002-678107

DERWENT-WEEK: 200321

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive sheets useful for dicing tapes and adhesives  
layer and have hardenable pressure-sensitive adhesive base material layer

PRIORITY-DATA: 2001JP-0028316 (February 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2002226800 A	August 14, 2002	N/A
012 C09J 007/02		

INT-CL (IPC): C08G018/81, C08G059/18 , C09J004/02 , C09J007/02 , C09J163/00 , C09J175/04 , H01L021/52

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002226800A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A heat-polymerizable and radiation- polymerizable adhesive sheet has a hardenable pressure- sensitive adhesive layer and a base material layer.

DETAILED DESCRIPTION - The hardenable pressure- sensitive adhesive layer in the adhesive sheet contains (A) an epoxy resin and an epoxy resin curative (100 mass parts(pbm)), (B) a macromolecular component with a weight average molecular weight of greater than or equaling 100,000 bearing a functional group (10-400 pbm) and (C) a radiation-polymerizable compound (5-400 pbm) consisting of (a) a diamine of formula (I), (b) an isocyanato compound of formula (II) and a compound of formula (III).

R1 = 2-30C divalent organic group;

n = 0 or 1;

R2 = 1-30C di- or trivalent organic group.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for semiconductor devices obtained by using the use in use below.

USE - Use of the adhesive sheet for mounting semiconductor elements onto a supporting member containing a step adhering the adhesive sheet to a semiconductor wafer, a step to release the base material by irradiating a radiation to the adhesive sheet, a step to obtain semiconductor elements with a hardenable pressure-sensitive adhesive layer by dicing the wafer and a step to adhere semiconductor elements and supporting members via the adhesive sheet is claimed. The adhesive sheets are useful as dicing tapes and adhesives.

ADVANTAGE - The adhesive sheets have excellent heat and moisture resistance required for mounting semiconductor elements to a supporting member with a large difference in thermal expansion coefficients between them and excellent workability and adhesion reliability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226800

(P2002-226800A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コード* (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
C 0 8 G 18/81		C 0 8 G 18/81	4 J 0 3 4
59/18		59/18	4 J 0 3 6
C 0 9 J 4/02		C 0 9 J 4/02	4 J 0 4 0
163/00		163/00	5 F 0 4 7
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-28316 (P2001-28316)

(22) 出願日 平成13年2月5日 (2001.2.5)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 川上 広幸

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72) 発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

最終頁に続く

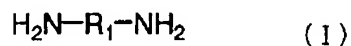
(54) 【発明の名称】 接着シート、その使用方法及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 ダイシング工程ではダイシングテープとして、半導体素子と支持部材の接合工程では接続信頼性に優れる接着剤として使用することができ、また、半導体搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、作業性に優れる接着シートを提供する。

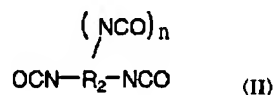
【解決手段】 (A) エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部、(B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分10~400質量部、(C) (a) 一般式 (I)

【化1】



で表されるジアミン及び (b) 一般式 (II)

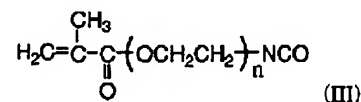
【化2】



で表されるイソシアネート化合物及び (c) 一般式 (II)

I)

【化3】

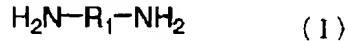


で表される化合物からなる放射線重合性化合物5~400質量部を含有してなる粘接着層と、基材層とを有してなる熱重合性及び放射線重合性の接着シート。

## 【特許請求の範囲】

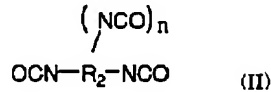
【請求項1】 (A) エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部、(B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分10~400質量部、(C) (a) 一般式(I)

## 【化1】



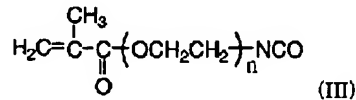
(式中、 $\text{R}_1$ は炭素原子数が2~30の2価の有機基を示す)で表されるジアミン及び(b)一般式(II)

## 【化2】



(式中、 $n$ は0~1の整数であり、 $\text{R}_2$ は炭素原子数が1~30の2価又は3価の有機性基である)で表されるイソシアネート化合物及び(c)一般式(III)

## 【化3】



(式中、 $n$ は0~1の整数である)で表される化合物からなる放射線重合性化合物5~400質量部を含有してなる粘接着層と、基材層とを有してなる熱重合性及び放射線重合性の接着シート。

【請求項2】 (B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分が、エポキシ樹脂と非相溶である請求項1記載の接着シート。

【請求項3】 (B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分が、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを0.5~6質量%含有し、かつ重量平均分子量が10万以上のエポキシ基含有アクリル共重合体である請求項1又は2記載の接着シート。

【請求項4】 粘接着層が、加熱硬化した後の段階で、動的粘弾性測定装置を用いて測定した貯蔵弾性率が、25℃で10~2000MPaかつ260℃で3~50MPaである請求項1~3いずれかに記載の接着シート。

【請求項5】 放射線照射することによって粘接着層と基材との間の接着力を制御することを特徴とする請求項1~4いずれかに記載の接着シート。

【請求項6】 (I) 請求項1~5のいずれかに記載の接着シートを、線接着層を介して半導体ウエハに貼り付ける工程、(II) ダイシング前又はダイシング後のいずれかにおいて、該接着シートに放射線を照射して粘接着層を硬化させ、基材を剥離する工程、(III) 半導体ウエハをダイシングして、粘接着層付き半導体素子を得る工程、(IV) 粘接着層付き半導体素子と半導体素子搭載用の支持部材とを、該接着シートを介して接着す

る工程を含むことを特徴とする接着シートの使用方法に関する。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の接着シートを用いて又は請求項6記載の接着シートの使用方法によって、半導体素子と支持部材とを接着した構造を含有してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着シート、その使用方法及び半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子と支持部材の接合には銀ペーストが主に使用されているが、近年の半導体素子の小型化・高性能化に伴い、使用される支持部材にも小型化・細密化が要求されるようになってきている。その要求に対し銀ペーストでは、はみ出しや半導体素子の傾きに起因するワイヤボンディング時における不具合の発生、接着剤層の膜厚の制御困難性、接着剤層のボイド発生等の問題があった。これらの問題を解決するために、近年、フィルム状の接着剤が使用されるようになってきた。フィルム状接着剤は個片貼付け方式あるいはウェハ裏面貼付け方式にて使用されている。

【0003】個片貼付け方式はリール状の接着フィルムをカッティングあるいはパンチングによって個片に切り出した後、支持部材に接着する。接着フィルム付きの支持部材にダイシング工程によって個片化された半導体素子を接合し半導体素子付きの支持部材が作製され、その後、ワイヤボンディング工程、封止工程等を経て半導体素子が完成される。しかし、個片貼付け方式は接着フィルムを切り出して支持部材に接着する専用の組立装置の導入が必要であり、組立コストが銀ペーストを使用するに比べ高くなってしまうという問題があった。

【0004】一方、ウェハ裏面貼付け方式は半導体ウェハに接着フィルムを貼付け、ダイシングテープに貼り合わせた後ダイシング工程によって個片化する。個片化された接着剤付きの半導体素子を支持部材に接合し、その後の加熱硬化、ワイヤボンディング等の工程を経て半導体装置が完成する。ウェハ裏面貼付け方式は接着剤付きの半導体素子を支持部材に接合するため、接着フィルムを個片化する装置が不用であり、従来の銀ペースト用の組立装置をそのまま使用、あるいは熱盤の付加等の一部改良することにより使用できるため、フィルム状接着剤を用いた組立方法の中で組立コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている。

【0005】このウェハ裏面貼付け方式の半導体素子の個片化は、フィルム状接着剤側にダイシングテープを貼り合わせた後ダイシング工程にて行われる。その際、用いられるダイシングテープには大別して感圧型とUV型がある。感圧型は通常、塩化ビニルやポリオレフィン系のベースフィルムに粘着剤が塗布されたものである。こ

のダイシングテープは切断時にはダイシングソウによる回転で各素子が飛散しない十分な粘着力が必要である一方、ピックアップ時には各素子に負担がかからない程度の低い粘着力であるといった相反する要求を満足する必要がある。そのため感圧型のダイシングテープの場合は粘着力の公差を小さくし、素子のサイズや加工条件にあった各種粘着力のものを多品種揃え、工程毎に切替えるため品種を多く在庫しなければならず在庫管理が必要であり、また工程毎に切替え作業が必要となる。最近ではUV型と呼ばれ、ダイシング時には高粘着力で、ピックアップする前に紫外線(UV)を照射し低粘着力にして相反する要求に応えるダイシングテープも広く採用されている。

【0006】近年、半導体素子、特にCPUやメモリは大容量化が進み、その結果半導体素子が大型化する傾向にある。さらに、ICカードあるいはメモリーカード等の製品では使用されるメモリの薄型化が進んでいる。これらの半導体素子の大型化や薄型化に伴い、感圧型ではダイシング時の固定力(高粘着力)とピックアップ時の剥離性(低粘着力)という相反する要求を満足できなくなっている。

【0007】一方、UV型を使用したウェハ裏面貼付け方式においては、ダイシング工程までのフィルム貼付工程を2回行わなければならない、作業が煩雑になるという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、ダイシング工程ではダイシングテープとして、半導体素子と支持部材の接合工程では接続信頼性に優れる接着剤として使用することができ、また、半導体搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、作業性に優れる接着シートを提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、より耐熱性に優れる接着シートを提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、より耐熱性及び耐湿性に優れる接着シートを提供するものである。請求項4記載の発明は、請求項1～3記載の発明の効果を奏し、さらに耐温度サイクル試験性に優れる接着シートを提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項1～4記載の発明の効果を奏し、より作業性に優れる接着シートを提供するものである。請求項6記載の発明は、半導体装置の製造工程を簡略化できる接着シートの使用方法を提供するものである。請求項7記載の発明は、半導体搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性及び作業性を有する半導体装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関

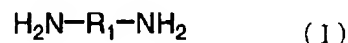
する。

(1) (A) エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部、(B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分10～400質量部、(C)

(a) 一般式(I)

【0010】

【化4】

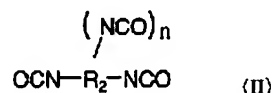


(式中、 $\text{R}_1$ は炭素原子数が2～30の2価の有機基を示す)

【0011】で表されるジアミン及び(b) 一般式(I)

【0012】

【化5】



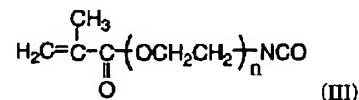
(式中、 $n$ は0～1の整数であり、 $\text{R}_2$ は炭素原子数が1～30の2価又は3価の有機性基である)

【0013】で表されるイソシアネート化合物及び

(c) 一般式(III)

【0014】

【化6】



(式中、 $n$ は0～1の整数である)

【0015】で表される化合物からなる放射線重合性化合物5～400質量部を含有してなる粘着層と、基材層とを有してなる熱重合性及び放射線重合性の接着シート。

(2) (B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分が、エポキシ樹脂と非相溶である(1)記載の接着シート。

(3) (B) 官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分が、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを0.5～6質量%含有し、かつ重量平均分子量が10万以上のエポキシ基含有アクリル共重合体である(1)又は(2)記載の接着シート。

(4) 粘着層が、加熱硬化した後の段階で、動的粘弾性測定装置を用いて測定した貯蔵弾性率が、25℃で10～2000MPaかつ260℃で3～50MPaである(1)～(3)いずれかに記載の接着シート。

(5) 放射線照射することで粘着層と基材との間の接着力を制御することを特徴とする(1)～(4)いずれかに記載の接着シート。

(6) (1)(1)～(5)のいずれかに記載の接着

シートを、線接着層を介して半導体ウエハに貼り付ける工程、(I I)ダイシング前又はダイシング後のいずれかにおいて、該接着シートに放射線を照射して粘接着層を硬化させ、基材を剥離する工程、(I I I)半導体ウエハをダイシングして、粘接着層付き半導体素子を得る工程、(I V)粘接着層付き半導体素子と半導体素子搭載用の支持部材とを、該接着シートを介して接着する工程を含むことを特徴とする接着シートの使用方法に関する。

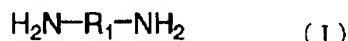
(7) (1)~(5)のいずれかに記載の接着シートを用いて又は(6)記載の接着シートの使用方法によって、半導体素子と支持部材とを接着した構造を含有してなる半導体装置。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の接着シートは、(A)エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部(B)官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分10~400質量部(C)(a)一般式(I)

【0017】

【化7】

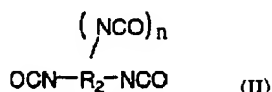


(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数が2~30の2価の有機基を示す)

【0018】で表されるジアミン及び(b)一般式(I)

【0019】

【化8】

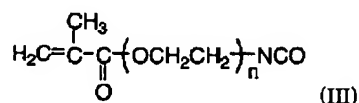


(式中、nは0~1の整数であり、R<sub>2</sub>は炭素原子数が1~30の2価又は3価の有機性基である)

【0020】で表されるイソシアネート化合物及び(c)一般式(III)

【0021】

【化9】



(式中、nは0~1の整数である)

【0022】で表される化合物からなる放射線重合性化合物5~400質量部を含有してなる粘接着層と、基材層とを有してなるものであり、上記構成にすることで熱重合性及び放射線重合性の両方の性質を備える接着シートとなる。上記構成の接着シートは、ダイシング時には半導体素子が飛散しない十分な粘着力を有し、ピックアップ時には各素子に負担がかからない程度の低い粘着力であるといった相反する要求を満足するもので、ダイボ

ンド、ダイシングの各工程を一枚のフィルムで完了することが可能である。

【0023】本発明に使用するエポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであれば特に制限は無く、例えば、油化シェルエポキシ(株)製エピコート807、エピコート815、エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009、ダウケミカル社製DER-330、DER-301、DER-361、東都化成(株)製YD8125、YDF8170等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製エピコート152、エピコート154、日本化薬(株)製EPPN-201、ダウケミカル社製DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1012、EOCN-1025、EOCN-1027、東都化成(株)製YDCN701、YDCN702、YDCN703、YDCN704等の

20 オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製Epon 1031S、チバスペシャリティーケミカルズ社製アラルダイト0163、ナガセ化成(株)製デナコールEX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製エピコート604、東都化成(株)製YH-434、三菱ガス化学(株)製TETRAD-X、TETRAD-C、住友化学(株)製ELM-120等のアミン型エポキシ樹脂、チバスペシャリティーケミカルズ社製アラルダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、UCC社製ERL4234、ERL4299、ERL4221、ERL4206等の脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。

【0024】エポキシ樹脂の硬化剤としては、通常用いられているものを特に制限なく使用することができ、例えば、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂又はクレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂などが挙げられ、特に吸湿時の耐電食性に優れる点で、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂又はクレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂が好ましい。

【0025】このような好ましいフェノール樹脂硬化剤としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製フェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-214

9、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170等が挙げられる。

【0026】(B)官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分としては、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート等の官能基モノマーを含有し、かつ重量平均分子量が10万以上であるエポキシ基含有アクリル共重合体等が好ましく、さらにエポキシ樹脂と非相溶であることが好ましい。

【0027】グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート等の官能基モノマーを含有し、かつ重量平均分子量が10万以上であるエポキシ基含有アクリル共重合体としては、例えば、帝国化学産業(株)製HTR-860P-3等が挙げられる。官能基モノマーが、カルボン酸タイプのアクリル酸や、水酸基タイプのヒドロキシメチル(メタ)アクリレートを用いると、架橋反応が進行しやすく、ワニス状態でのゲル化、Bステージ状態での硬化度の上昇による接着力の低下等の問題があるため好ましくない。

【0028】グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート等の官能基モノマーの含有量は、0.5～6.0質量%が好ましく、0.5～5.0質量%がより好ましく、0.8～5.0質量%が特に好ましい。0.5質量%以下であると接着力が低下する傾向があり、6.0質量%以上であるとゲル化する傾向がある。

【0029】グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート以外の官能基モノマーとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。なお、本発明において、例えば、エチル(メタ)アクリレートとはエチルアクリレートとエチルメタクリレートの両方を示す。混合比率は、共重合体のガラス転移温度(以下T<sub>g</sub>と表す)を考慮して決定し、T<sub>g</sub>は-10℃以上であることが好ましい。T<sub>g</sub>が-10℃未満であるとBステージ状態での接着剤層のタック性が大きくなり取り扱い性が悪化する傾向がある。

【0030】上記モノマーを重合させて(B)官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分を製造する場合、その重合方法としては特に制限はなく、例えば、バール重合、溶液重合等の方法を使用することができる。

【0031】本発明において(B)官能基を含む高分子量成分の重量平均分子量は10万以上であるが、30万～300万であることが好ましく、50万～200万であることがより好ましい。重量平均分子量が10万未満であると、シート状、フィルム状としたときの強度低下、可とう性低下、タック性増大等の問題が起こり、300万を超えると、フロー性が小さくなり配線の回路充填性が低下する傾向がある。なお、本発明において、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラ

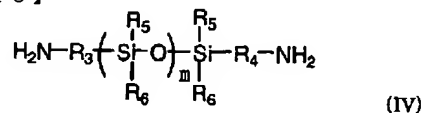
フィーで測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値を示す。

【0032】また、(B)官能基を含む重量平均分子量が10万以上である高分子量成分の使用量は、(A)エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100重量部に対して、10～400質量部であるが、中でも15～350重量部が好ましく、20～300重量部がより好ましい。使用量が10質量部未満であると、弾性率の低減及び成形時のフロー性抑制効果が得られず、400質量部を超えると、高温での取り扱い性が低下する。

【0033】また、(C)放射線重合性化合物を構成する一般式(I)で表される(a)ジアミン類としては、特に制限がなく、例えば、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルメタン、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチレアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)、2,4-ジアミノメチレン、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス〔4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス〔4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3,5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式(IV)

【0034】

【化10】



(式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は炭素原子数1～30の二価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なっていてもよく、mは1以上の整数である)

【0035】で表されるジアミノポリシロキサン、1,

3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サン テク ノケミカル(株)製 ジェファーミン D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0036】また、(C)放射線重合性化合物を構成する一般式(II)で表される(b)イソシアネート化合物としては、特に制限がなく、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-[2,2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。また、これらのジイソシアネートの二量体、三量体を用いても良く、経日変化を避けるために適当なブロック剤で安定化したものを使用しても良い。

【0037】また、(C)放射線重合性化合物を構成する一般式(III)で表される(c)化合物としては、特に制限がなく、例えば、イソシアネートエチルメタクリレート、メタクリロイルイソシアネート等を使用でき、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0038】本発明の(C)放射線重合性化合物の合成は、有機溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、トルエン、キシレン、p-シメン等の芳香族炭化水素系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメ\*

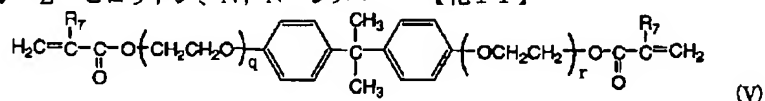
\*チルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド等を使用することができる。

【0039】反応温度は、0~100℃とすることが好ましく、10~80℃とすることがより好ましく、20~70℃とすることが特に好ましい。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件等により適宜選択できる。

【0040】本発明の粘着剤層を構成する組成物には、(C)放射線重合性化合物以外の他の重合性化合物を併用することもできる。重合性化合物としては特に制限はなく、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、ペンタニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、下記一般式(V)

【0041】

【化11】



(式中、R<sub>7</sub>は水素又はメチル基を示し、q及びrは1以上の整数である)

【0042】で表される化合物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒド

※ロキシエチルメタクリレートとの反応物やトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応物等のウレタン

アクリレート又はウレタンメタクリレート等が挙げられる。これらは単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0043】これら重合性化合物の使用量は、(C)放射線重合性化合物の100質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることが特に好ましい。この使用量が100質量%を超えると、得られる接着シートの耐熱性が劣る傾向がある。

【0044】また、本発明の接着シートを形成する粘接着層には、さらに硬化促進剤を添加することもできる。硬化促進剤としては、特に制限はなく、例えば、イミダゾール類等が挙げられる。具体的には、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0045】硬化促進剤の添加量は、(A)エポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤100質量部に対して0.1~5質量部が好ましく、0.2~3質量部がより好ましい。添加量が0.1質量部未満であると硬化性が劣る傾向があり、5質量部を超えると保存安定性が低下する傾向がある。

【0046】また、本発明の接着シートを形成する粘接着層には、活性光の照射によって遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を添加することもできる。このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1, 2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノ、フェナントレンキノンの芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4

ージ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。上記光重合開始剤の使用量としては、特に制限はないが、(C)放射線重合性共重合体100質量部に対して通常0.01~30質量部である。

【0047】本発明の接着シートを形成する粘接着層は、加熱硬化した段階で、貯蔵弾性率が、25℃で10~2000MPaであり、260℃で3~50MPaであることが好ましい。25℃での弾性率は20~1900MPaがより好ましく、50~1800MPaが特に好ましい。また、260℃での弾性率は5~50MPaがより好ましく、7~50MPaが特に好ましい。貯蔵弾性率が25℃で2000MPa、260℃で50MPaを超えると、半導体素子と支持部材との熱膨張係数の差によって発生する熱応力を緩和させる効果が小さくなり、剥離やクラックを発生する傾向がある。また、貯蔵弾性率が25℃で10MPa未満では、接着剤の取り扱い性や接着剤層の厚み精度が悪くなる傾向があり、260℃で3MPa未満では、リフロッククラックを発生し易くなる傾向がある。

【0048】上記貯蔵弾性率は、例えば、動的粘弾性測定装置(レオロジ社製 DVE-V4)を使用し、接着剤硬化物に引張り荷重をかけて、周波数10Hz、昇温速度5~10℃/minで-50℃から300℃まで測定する温度依存性測定モードで行うこと等によって測定することができる。

【0049】本発明の接着シートを形成する粘接着層には、可とう性や耐リフロック性を向上させる目的で、エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂を添加することができる。このような高分子量樹脂としては、特に制限はなく、例えば、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、超高分子量エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0050】エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂の使用量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、40質量部以下とするのが好ましい。40質量部を超えると、エポキシ樹脂層のTgが低下する傾向がある。

【0051】また、本発明の接着シートを形成する粘接着層には、その取り扱い性向上、熱伝導性向上、溶融粘度の調整及びチキソトロピック性付与等の目的のため、無機フィラーを添加することもできる。無機フィラーとしては、特に制限はなく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化

カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウイスカ、窒化ほう素、結晶性シリカ、非晶性シリカ等が挙げられ、フィラーの形状は特に制限されるものではない。これらのフィラーは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0052】中でも、熱伝導性向上のためには、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ほう素、結晶性シリカ、非晶性シリカ等が好ましい。また、熔融粘度の調整やチキソトロピック性の付与の目的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカなどが好ましい。

【0053】無機フィラーの使用量は、粘着層100体積部に対して1～20体積部が好ましい。1体積部未満だと添加効果が得られない傾向があり、20体積部を超えると、接着剤層の貯蔵弾性率の上昇、接着性の低下、ボイド残存による電気特性の低下等の問題を起こす傾向がある。

【0054】また、本発明の接着シートを形成する粘接着層には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、アルミニウム系等が挙げられ、中でも効果が高い点でシラン系カップリング剤が好ましい。

【0055】上記シラン系カップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル-トリス(2-メトキシエトキシエトキシ)シラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-4,5-ジヒドロイミダゾール-1-イルプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキ

シプロビルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロ  
ビルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロビルメチ  
ルジメトキシシラン、３－クロロプロビルジメトキシシ  
ラン、３－シアノプロビルトリエトキシシラン、ヘキサ  
メチルジシラザン、N、O－ビス（トリメチルシリル）  
アセトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ  
エトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n－プロピ  
ルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラ  
ン、アミルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシ  
ラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト  
キシシラン、メチルトリ（メタクリロイルオキエトキシ）  
シラン、メチルトリ（グリシジルオキシ）シラン、  
N－β（N－ビニルベンジルアミノエチル）－γ－アミ  
ノプロルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル  
〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕アンモニウム  
クロライド、γ－クロロプロビルメチルジクロロシラ  
ン、γ－クロロプロビルメチルジメトキシシラン、γ－  
クロロプロビルメチルジエトキシシラン、トリメチルシ  
リルイソシアネート、ジメチルシリルイソシアネート、  
メチルシリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイ  
ソシアネート、フェニルシリルトリイソシアネート、テ  
トライソシアネートシラン、エトキシシランイソシアネ  
ート等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組  
み合わせて使用することができる。

【0056】また、チタン系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピトリクミルフェニルチタネート、イソプロピトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピトリス（ $\alpha$ -アミノエチル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタンチリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、ステアрилチタネート、クレ

シルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシビス(2, 4-ペンタジオネート)チタニウム(IV)、ジイソプロピルビス(トリエタノールアミノ)チタネート、オクチレングリコールチタネート、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0057】アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウム=モノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-i-so-プロポキシドモノエチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート化合物、アルミニウムイソプロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-sec-ブチレート、アルミニウムエチレート等のアルミニウムアルコレートなどが挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0058】上記カップリング剤の使用量は、その効果や耐熱性及びコストの面から、(A)エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部に対し、0.1~10質量部とするのが好ましい。

【0059】本発明の接着シートを形成する粘接着層には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、さらにイオン捕捉剤を添加することもできる。このようなイオン捕捉剤としては、特に制限はなく、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤等の、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、ジルコニウム系、アンチモンビスマス系マグネシウムアルミニウム化合物等の無機イオン吸着剤などが挙げられる。

【0060】上記イオン捕捉剤の使用量は、添加による効果や耐熱性、コスト等の点から、(A)エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤100質量部に対し1~10質量部が好ましい。

【0061】本発明の接着シートは、接着シートを形成する組成物を溶剤に溶解あるいは分散してワニスとし、基材フィルム上に塗布、加熱し溶剤を除去することによって得ることができる。

【0062】本発明の接着シートに用いる基材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポイエチレンフィ

ルム、ポリプロピレンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリイミドフィルムなどのプラスチックフィルム等が挙げられ、これらプラスチックフィルムは表面を離型処理して使用することもできる。

【0063】上記溶剤としては、特に制限は無いが、フィルム作製時の揮発性等を考慮し、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、キシレン、ブチルセルソルブ、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール等の比較的低沸点の溶媒を使用することが好ましい。また、塗膜性を向上させるなどの目的で、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン等比較的高沸点の溶媒などを使用することもでき、これらの溶媒は単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0064】無機フィラーを添加した際のワニスの製造には、無機フィラーの分散性を考慮して、らいかい機、3本ロール、ボールミル及びビーズミルなどを使用するのが好ましく、また、これらを組み合わせて使用することもできる。また、無機フィラーと低分子量の原料をあらかじめ混合した後、高分子量の原料を配合することによって、混合する時間を短縮することもできる。また、ワニスとした後、真空脱気等によってワニス中の気泡を除去することもできる。

【0065】基材フィルムへのワニスの塗布方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、カーテンコート法等が挙げられる。

【0066】接着シートの厚みは、特に制限はないが、粘接着層、基材ともに5~250 $\mu$ mが好ましい。5 $\mu$ mより薄いと応力緩和効果が乏しくなる傾向があり、250 $\mu$ mより厚いと経済的でなくなる上に、半導体装置の小型化の要求に応えられない。

【0067】また、本発明の接着シートは、所望の厚さを得るために、接着シートの粘接着層側に、別途作成した粘接着剤を2枚以上貼り合わせることもできる。この場合には、粘接着剤層同士の剥離が発生しないような貼り合わせ条件が必要である。

【0068】以上、説明したような構成の接着シートに放射線を照射すると、放射線照射後には基材の接着力は大きく低下し、容易に半導体素子に接着層を保持したまま該接着シートの基材フィルムからピックアップすることができる。

【0069】以下、本発明に係る接着シートの使用方法について説明する。接着シート上にダイシング加工すべき半導体ウェハを室温又は加熱しながら圧着し、ダイシング、洗浄、乾燥の工程が加えられる。この際、半導体素子は接着シートに充分に接着保持されているので、上記各工程の間に半導体素子が脱落することはない。

【0070】次に、紫外線（UV）あるいは電子線（EB）等の放射線を接着シートに照射し、放射線重合性を有する接着シートを重合硬化せしめる。この結果、放射線重合性を有する接着シートと該接着シートの基材フィルムとの間の粘着力は、半導体素子をピックアップできる程度に減少し、さらにエキスパンド性を持たせることによって容易に所望の半導体素子間隔が得られピックアップが容易になる。

【0071】接着シートへの放射線照射は、放射線重合性を有する接着シート面から行う。放射線としてEBを用いる場合には接着シートの基材フィルムは光透過性である必要はないが、放射線としてUVを用いる場合には接着シートの基材フィルムは光透過性である必要がある。

【0072】エキスパンディング工程後、半導体素子を放射線硬化後の接着シートとともにピックアップし、支持部材に室温又は加熱しながら圧着し加熱する。加熱によって接着シートは信頼性に耐える接着力を発現し、半導体素子と支持部材の接着が完了する。

【0073】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】（合成例1）攪拌機、温度計、乾燥空気導入管、滴下ロート及び冷却管を備えた11フラスコに、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン 197.06g（0.48モル）及びγ-ブチロラクトン 318.14gを仕込んだ後、30℃に昇温し、30～40℃に保ちながら、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 50.4g（0.24モル）を少量ずつ滴下した。滴下後、30℃で1時間反応を続けた後、カレンズMOI（昭和電工（株）製商品名、イソシアネートエチルメタクリレート）70.68g（0.456モル）及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.318gを、30℃に保ちながら、少量ずつ滴下した。滴下後、30℃以下で2時間反応を続け、放射線重合性組成物（A-1）を得た。

【0075】（合成例2）合成例1と同様のフラスコに、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン 328.44g（0.8モル）及びγ-ブチロラクトン55.04gを仕込んだ後、30℃に昇温し、30～40℃に保ちながら、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 42.0g（0.2モル）を少量ずつ滴下した。滴下後、30℃で1時間反応を続けた後、カレンズMOI（昭和電工（株）製商品名、イソシアネートエチルメタクリレート）179.8g（1.16モル）及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.55gを、30℃以下に保ちながら、少量ずつ滴下した。滴下後、30℃以下で2時間反応を続け、放射線重合性組成物（A-2）を得た。

【0076】（実施例1）YDCN-703（東都化成

（株）製商品名、o-クレゾールノブラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量210）42.3質量部、ブライオーフェンLF2882（大日本インキ化学工業（株）製商品名、ビスフェノールAノブラック樹脂）23.9質量部、HTR-860P-3（帝国化学産業（株）製商品名、エポキシ基含有アクリルゴム、分子量100万、Tg-7℃）44.1質量部、キュアゾール2PZ-CN（四国化成工業（株）製商品名、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール）0.4質量部、NUC A-187（日本ユニカー（株）製商品名、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）0.7質量部、合成例1で得られた放射線重合性組成物（A-1）22.05質量部及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.5質量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスに、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5分間加熱乾燥して、支持体フィルムを備えた膜厚が50μmの接着シート（支持体フィルムを除いた接着シートの厚みが50μm）

（接着シート1）を作製した。

【0077】この接着シート1の粘着層を170℃1時間硬化させた場合の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を用いて測定（サンプルサイズ：長さ20mm、幅4mm、膜厚80μm、昇温速度5℃/min、引張りモード、10Hz、自動静荷重）した結果、25℃で380MPa、260℃で5MPaであった。

【0078】得られた接着シート1を用いて、半導体チップと厚み25μmのポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板とを接着シートで貼り合せた半導体装置サンプル（片面にはんだボールを形成）を作製し、耐熱性及び耐湿性を調べた。耐熱性の評価方法には、耐リフロークラック性と温度サイクル試験を適用した。

【0079】耐リフロークラック性の評価は、サンプル表面の最高温度が240℃でこの温度を20秒間保持するように温度設定したIRリフロー炉にサンプルを通し、室温で放置することにより冷却する処理を2回繰り返したサンプル中のクラックを目視と超音波顕微鏡で観察した。クラックの発生していないものを○とし、発生していたものを×とした。

【0080】耐温度サイクル性は、サンプルを-55℃雰囲気中に30分間放置し、その後125℃の雰囲気中に30分間放置する工程を1サイクルとして、1000サイクル後において超音波顕微鏡を用いて剥離やクラック等の破壊が発生していないものを○、発生したものを×とした。

【0081】耐湿性評価は、温度121℃、湿度100%、2.03×10<sup>5</sup>Paの雰囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT処理）で72時間処理後に剥離を観察することにより行った。剥離の認められなかったもの

を○とし、剥離のあったものを×とした。

【0082】一方、接着シート1を厚さ150 $\mu$ mのシリコンウェハ上に貼付け、接着シート付きシリコンウェハをダイシング装置上に載置した。次いで、半導体ウェハをダイシング装置上に固定して5mm $\times$ 5mmにダイシングし、ピックアップ装置にてダイシングしたチップをピックアップした。ダイシング性及びピックアップ性の評価結果を、上記耐熱性及び耐湿性評価結果とまとめて表1に示す。

【0083】(実施例2)実施例1において、放射線重合性組成物(A-1)を(A-2)にした以外は実施例1と全く同様の操作を行い、170 $^{\circ}$ C1時間硬化させた場合の貯蔵弾性率が、25 $^{\circ}$ Cで320MPa、260 $^{\circ}$ Cで1MPaである(接着シート2)を得た。得られた接着シートを実施例と同様の条件で評価した結果を表1に示す。

【0084】(比較例1)実施例1において、放射線重\*

表1

項 目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
接着シート	1	2	3	4
耐熱性	耐リフロックラック	○	○	×
	耐温度サイクル	○	○	×
耐湿性	○	○	○	○
ダイシング時のチップ飛び	無し	無し	無し	無し
ピックアップ性(%)	100	100	0	100

ピックアップ性:ピックアップダイボンダーにより、ダイシング後のチップをピックアップしたときのピックアップできた確率(%/100チップ)を示した。

【0087】表1から、本発明の接着シートは耐熱性及び耐湿性に優れ、ダイシング時のチップ飛びも無く、ピックアップ性も良好である。

【0088】

【発明の効果】請求項1記載の接着シートは、ダイシング工程ではダイシングテープとして、半導体素子と支持部材の接合工程では接続信頼性に優れる接着剤として使用することができ、また、半導体搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、作業性に優れるものである。請※

\*合性組成物(A-1)及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを除いた以外は実施例1と全く同様の操作を行い、170 $^{\circ}$ C1時間硬化させた場合の貯蔵弾性率が、25 $^{\circ}$ Cで380MPa、260 $^{\circ}$ Cで5MPaである(接着シート3)を得た。得られた接着シートを実施例と同様の条件で評価した結果を表1に示す。

【0085】(比較例2)実施例1において、放射線重合性組成物(A-1)4G(新中村化学(株)製商品名、テトラエチレングリコールジメタクリレート)にした以外は実施例1と全く同様の操作を行い、170 $^{\circ}$ C1時間硬化させた場合の貯蔵弾性率が、25 $^{\circ}$ Cで250MPa、260 $^{\circ}$ Cで1MPaである(接着シート4)を得た。得られた接着シートを実施例と同様の条件で評価した結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

※求項2記載の接着シートは、請求項1記載の発明の効果を奏し、より耐熱性に優れるものである。請求項3記載の接着シートは、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、より耐熱性及び耐湿性に優れるものである。請求項4記載の接着シートは、請求項1～3記載の発明の効果を奏し、さらに耐温度サイクル試験性に優れるものである。請求項5記載の接着シートは、請求項1～4記載の発明の効果を奏し、より作業性に優れるものである。請求項6記載の接着シートの使用法は、半導体装置の製造工程を簡略化できるものである。請求項7記載の半導体装置は、半導体搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性及び作業性を有するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 09 J 175/04

C 09 J 175/04

H 01 L 21/52

H 01 L 21/52

E

Fターム(参考) 4J004 AA13 AA14 AB01 AB05 AB06  
AB07 CA04 CA05 CA06 CC02  
FA08  
4J034 BA08 CA03 CA15 CB03 CC02  
CC12 DA01 DA03 DA08 DB05  
DB07 DC02 DC25 DC32 DG02  
DG32 DK02 DK03 DK05 DK06  
DP03 DP18 GA03 GA38 HA01  
HA04 HA07 HA08 HA14 HA18  
HC03 HC08 JA19 JA25 JA39  
JA42 JA46 KA01 KB02 KB04  
QB11 QB14 QB19 QC08 QD06  
RA05 RA19  
4J036 AA01 AA04 AD01 AF01 AF06  
AF27 AH00 AJ00 AJ08 AK00  
AK11 DA01 DA02 DA04 DB15  
DC02 DC41 DD02 EA09 FA01  
FB03 FB07 FB14 HA02 HA03  
JA06 KA01  
4J040 DF061 DF062 EC041 EC061  
EC071 EC161 EF292 EF302  
FA261 FA262 HC04 HC08  
JA09 JB02 JB07 KA16 LA07  
LA08 LA11 NA19 PA23  
5F047 AA11 AA13 AA17 BA22 BA23  
BA34 BB05 BB19